# (12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

#### (19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

Bureau international



## - 1 Julia 2 Maria 17 2 2000 2 2011 2 2011 2 2011 2 2011 2 2011 2 2011 2 2011 2 2011 2 2011 2 2011 2 2011 2 201

(43) Date de la publication internationale 30 novembre 2000 (30.11,2000)

**PCT** 

# (10) Numéro de publication internationale WO 00/71481 A1

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: C03C 17/32, 17/34, C09K 3/18
- (21) Numéro de la demande internationale:

PCT/FR00/01424

- (22) Date de dépôt international: 25 mai 2000 (25.05.2000)
- (25) Langue de dépôt:

français

(26) Langue de publication:

français

- (30) Données relatives à la priorité: 99/06586 25 mai 1999 (25.05.1999) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): SAINT-GOBAIN VITRAGE [FR/FR]; 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): MESSERE, Rino [BE/BE]; 32, rue du Bois Rosine, B-4577 Modave (BE). HEBERT, Anne-Sophie [FR/FR]; 15, rue de l'Oise, F-60200 Compiegne (FR). FLORENTIN, Jean-Michel [FR/FR]; Boîte postale 1, F-77260 La Ferte Sous Jouarre (FR).

- (74) Mandataire: LE CAM, Stéphane; Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).
- (81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Publiée:

Avec rapport de recherche internationale.

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: TRANSPARENT GLAZING AND USE THEREOF IN A CHILLING CHAMBER DOOR COMPRISING IN PARTIC-ULAR A GLAZING UNDER VACUUM

(54) Titre: VITRAGE TRANSPARENT ET SON UTILISATION DANS UNE PORTE D'ENCEINTE REFRIGEREE COMPORTANT NOTAMMENT UN VITRAGE SOUS-VIDE

(57) Abstract: The invention concerns a transparent glazing comprising at least a visibility zone and its use in a chilling chamber door and more precisely a glass door whereof the glazed zone consists essentially of a glazing under vacuum. The invention is characterised in that the visibility zone is associated with an adsorbing anti-ice layer deposited over at least one surface of said zone.

(57) Abrégé: L'invention a pour objet un vitrage transparent comportant au moins une zone de visibilité et son utilisation dans une porte d'enceinte réfrigérée et plus précisément une porte vitrée dont la zone vitrée est essentiellement constituée d'un vitrage sous vide. Selon l'invention, la zone de visibilité est associée à une couche adsorbante anti-givre déposée sur au moins une surface de ladite zone.



- 1 -

5

## VITRAGE TRANSPARENT ET SON UTILISATION DANS UNE PORTE D'ENCEINTE RÉFRIGÉRÉE COMPORTANT NOTAMMENT UN VITRAGE SOUS-VIDE

15

20

10

L'invention concerne un vitrage transparent et son utilisation dans une porte d'enceinte réfrigérée et plus précisément une porte vitrée dont la zone vitrée est essentiellement constituée d'un vitrage sous vide.

L'invention sera plus particulièrement décrite en référence à des portes d'enceintes réfrigérées dans lesquelles sont exposées des produits froids ou congelés, mais elle ne doit pas être comprise comme se limitant à ce type de produits et d'applications. En effet, l'expression vitrage transparent énoncée ci-dessus vise tout type de vitrages constitués d'au moins une feuille de verre et/ou d'au moins une feuille d'un matériau plastique destinés à des applications pour l'automobile, pour le bâtiment, ou encore pour l'électroménager.

25

30

Lorsque des produits conservés dans une enceinte réfrigérée doivent rester visibles comme c'est le cas dans de nombreux locaux commerciaux actuels, on équipe l'enceinte réfrigérée de parties vitrées qui la transforment en une "vitrine" réfrigérée dont la dénomination commune est "meuble frigorifique de vente". Il existe plusieurs variantes de ces "vitrines". Certaines ont la forme d'armoire et alors, c'est la porte ellemême qui est transparente, d'autres constituent des coffres et c'est le couvercle horizontal qui est vitré pour permettre l'observation du contenu.

10

15

20

25

30

Dans ces types de présentoirs, il est nécessaire que les marchandises restent parfaitement visibles de la clientèle afin qu'il soit possible de présélectionner les marchandises sans ouvrir la "vitrine".

Lorsque des vitrages isolants usuels sont utilisés, l'isolation n'est pas parfaite et la température de la surface de la feuille de verre se trouvant au contact de l'atmosphère ambiante est souvent inférieure à la température du point de rosée, ce qui peut conduire à un phénomène de condensation sur cette surface qui vient perturber la visibilité.

L'utilisation de vitrage isolant sous vide permet d'éliminer cet inconvénient en proposant une isolation très nettement renforcée. Une telle isolation présente également l'avantage d'améliorer les coûts énergétiques.

La demande de brevet française déposée au nom de SAINT-GOBAIN VITRAGE sous le numéro FR97/09772 décrit une telle porte d'enceinte réfrigérée comportant un vitrage sous vide. Elle propose ainsi une porte d'enceinte réfrigérée constituée essentiellement d'un panneau isolant composé d'au moins deux substrats en verre entre lesquels un vide a été réalisé, séparés l'un de l'autre par des plots répartis sur toute la surface et réunis à leur périphérie par un joint de scellage minéral. De cette manière, on substitue aux vitrages isolants classiques habituellement utilisés un vitrage isolant constitué d'au moins deux feuilles de verre entre lesquelles un vide a été réalisé que nous appellerons par la suite un vitrage isolant sous-vide. Ce type de vitrage isolant sous-vide présente pour une épaisseur totale nettement plus faible que celle des vitrages isolants classiques des propriétés d'isolation thermique nettement améliorées.

La structure d'un tel vitrage isolant sous-vide présente en outre l'avantage de lui conférer une rigidité et une tenue équivalentes à celles d'un vitrage monolithique d'épaisseur égale à la somme des épaisseurs des feuilles de verre, c'est-à-dire que les feuilles de verre se comportent comme une seule dont l'épaisseur est la somme de celle des deux feuilles de verre. De cette manière, il n'est pas nécessaire d'associer ce type de vitrage à un

10

15

20

25

30

**(1)** 

cadre support. Ainsi l'encombrement est fortement réduit et le montage dans l'enceinte climatique est très simple.

Une telle porte d'enceinte réfrigérée constituée essentiellement d'un vitrage isolant sous-vide permet de résoudre le phénomène de condensation sur la surface extérieure; en effet, l'isolation thermique de ce vitrage permet d'obtenir une surface extérieure à la température de l'environnement.

Par contre, cette isolation renforcée fait que la surface intérieure du vitrage ou de la porte est à la température de l'ambiance réfrigérée, ce qui accentue le phénomène de condensation lors de l'ouverture de la porte ; la température de la surface intérieure est telle que dans le cas d'armoires de congélation, on peut observer une formation de givre sur ladite surface.

Les techniques habituelles pour éliminer la condensation et/ou le givre qui se forme sur la surface intérieure des portes consistent à souffler un air chauffé le long de cette surface. Quelle que soit la technique utilisée, le coût énergétique est élevé, ceci est encore plus pénalisant dans le cas d'un vitrage isolant sous-vide, le temps pour éliminer la condensation et/ou le givre étant plus important. D'autre part, cet allongement du temps dû à la température très basse de la face intérieure est contraire au but recherché qui consiste à obtenir une zone de visibilité quasi-permanente, y compris après une ouverture de la porte.

L'invention a ainsi notamment pour but la réalisation d'une porte d'enceinte réfrigérée comportant une zone vitrée constituée d'un vitrage isolant, selon laquelle, le givre susceptible de se former sur la zone de visibilité en cas d'ouverture de la porte peut être éliminée rapidement et à moindres coûts.

Ce but est atteint selon l'invention par un vitrage transparent comportant au moins une zone de visibilité, celle-ci étant associée à une couche adsorbante anti-givre déposée sur au moins une surface de ladite zone.

La fonction anti-givre de la couche signifie que celle-ci inhibe la formation de cristaux d'eau.

10

15

20

25

30

Un tel vitrage notamment lorsqu'il s'agit d'un vitrage isolant et plus particulièrement d'un vitrage isolant sous-vide peut être utilisé dans une porte d'enceinte réfrigérée comportant au moins une zone de visibilité constituée par exemple dudit vitrage isolant sous vide associée à une couche adsorbante déposée avantageusement sur la surface, de ladite zone de visibilité, au contact de l'ambiance réfrigérée.

Il est apparu qu'une telle porte comportant le vitrage selon l'invention permet d'éviter le phénomène de givre, ou plus exactement de le retarder, et tout au moins de limiter son apparition.

Selon un premier mode de réalisation, la couche adsorbante antigivre est déposée directement sur le verre, et plus précisément sur la surface du vitrage isolant sous vide au contact de l'ambiance réfrigérée. Il s'agit de la surface au contact de l'ambiance réfrigérée lorsque la porte est dans sa position fermée. Une telle couche peut être déposée par des techniques du type pulvérisation ou par enduction, notamment du type "flow-coating" ou "deep-coating", le dépôt intervenant avant ou après fabrication du vitrage sous vide. Avantageusement, un primaire d'adhésion du type silane est prévu; il est soit préalablement déposé sur le verre, soit simultanément à la formation de la couche, les silanes étant introduits dans la composition de la couche adsorbante anti-givre.

Selon un second mode de réalisation, la couche adsorbante antigivre est déposée, par exemple selon l'une des méthodes précédemment citées, sur un film plastique et le film plastique est lui-même fixé au vitrage isolant sous vide. Le film plastique utilisé est avantageusement un film polycarbonate présentant une épaisseur de préférence inférieure à 3 millimètres; celui-ci est notamment choisi pour ses propriétés de tenue mécanique. La fixation du film plastique sur le vitrage est réalisée de manière étanche de sorte qu'aucune trace d'humidité ne puisse être présente entre la surface de verre et le film plastique. La fixation peut par exemple être obtenue par un collage périphérique; la lame d'air pouvant exister entre le verre et le film plastique ne doit alors avantageusement pas excéder 3 mm. La fixation peut encore être obtenue par l'intermédiaire

10

15

20

25

30

d'un cadre aluminium associé à un dessicant et une colle, semblable à celui d'un vitrage isolant selon une réalisation classique; la lame d'air entre le verre et le film plastique n'excède alors avantageusement pas 10 mm.

Selon une réalisation avantageuse de l'invention, la couche adsorbante anti-givre est constituée d'au moins un polymère hydrophile. Un tel polymère peut être choisi de manière non limitative parmi les polymères suivants: une polyvinylpyrrolidone du type poly (n-vinyl-2 pyrrolidone) ou poly (1-vinyl pyrrolidone), une polyvinylpyrridine du type poly (n-vinyl-2 pyrridine), du type poly (n-vinyl-3-pyrridine), du type poly (n-vinyl-4-pyrridine), un polyacrylate du (2type poly hydroxyethylacrylate), une polyacrylamide du poly (N',Ntype Hydroxyacrylamide), un polyvinylacétate, un polyacrylonitrile, un polyvinylalcool, une polyacroléine, un polyéthylène glycol, un polyoxyéthylène. Il peut encore s'agir d'un copolymère à base de deux ou plusieurs polymères cités ci-dessus.

De préférence, l'invention prévoit que la couche est constituée d'au moins un polymère hydrophile réticulé. La réticulation du polymère permet notamment de conduire à une meilleure cohésion de la couche et d'éviter ainsi des risques de dissolution de la couche par l'eau, à plus ou moins longs termes.

Selon une réalisation préférée de l'invention, le polymère hydrophile est combiné à un matériau absorbant organique ou inorganique, ledit matériau absorbant étant de préférence poreux.

Un matériau absorbant inorganique améliore notamment la résistance mécanique de la couche et plus particulièrement prévient la formation de rayures. La fonction inorganique est avantageusement obtenue par dépôt d'un matériaux mésoporeux (CPG-MCM 41), tel que des nanoparticules de TiO<sub>2</sub>, ou par dépôt de produits de condensation d'hydrolyse d'orthosilicate, ou d'autres dérivés du silicium.

Un matériau absorbant organique autorise notamment la rétention du polymère hydrophile ; on utilise par exemple un polyuréthanne.

WO 00/71481 PCT/FR00/01424

- 6 -

Les inventeurs ont ainsi su mettre en évidence que la présence d'une couche poreuse comportant un polymère hydrophile en surface de la zone vitrée permet une adsorption de l'eau. Ce principe évite la formation de gouttelettes d'eau et ainsi d'un film susceptible de givrer et de perturber la vision au travers de la zone vitrée. Le choix du polymère hydrophile et de la porosité dans le cas d'un matériau absorbant poreux permettent de contrôler le comportement anti-givre de la couche. L'augmentation de la porosité permet notamment de régler la vitesse et la capacité d'adsorption en eau ainsi que le niveau de l'eau en microgouttelettes.

5

10

15

20

25

30

Selon une réalisation préférée de l'invention, la porosité de la couche est comprise entre 0,1 et 1000 cm³/g. Dans le cas d'un matériaux polymérique, elle est avantageusement comprise entre 0,1 et 100 cm³/g et de préférence inférieure à 20 cm³/g. Elle est de préférence comprise entre 200 et 1000 cm³/gr dans le cas d'un matériaux mésoporeux. La porosité définit le volume de vide des pores par unité de masse de la couche.

De préférence encore, la couche présente des pores dont le diamètre moyen est compris entre 0,05 et 50 microns, de préférence entre 0,1 et 20 microns et de préférence encore entre 1 et 15 microns. La forme des cavités constituants les pores sont ovales ou sphériques.

Quelle que soit la nature de la couche adsorbante anti-givre et la méthode de réalisation de celle-ci, elle présente avantageusement une épaisseur inférieure à 100 microns, de préférence inférieure à 50 microns, de préférence encore inférieure à 35 microns et dans certains cas de préférence inférieure à 25 microns et de préférence encore inférieure à 20 microns.

D'autres détails et caractéristiques avantageuses de l'invention ressortiront ci-après de la description d'exemples de réalisation de l'invention et d'essais réalisés.

Telle que décrit précédemment, une porte d'un meuble frigorifique de vente a été réalisée. Elle est constituée notamment d'un vitrage isolant sous-vide pour constituer la zone de visibilité et d'un cadre de porte, par

PCT/FR00/01424

5

10

15

20

25

30

exemple métallique. Ce cadre peut notamment supporter tous les systèmes mécaniques du type poignée, charnières ainsi que les joints conservant l'étanchéité avec les parois de l'enceinte réfrigérée.

Le vitrage isolant est constitué de deux feuilles de verre entre lesquelles un vide a été réalisé. Les feuilles de verre sont séparées l'une de l'autre par des plots répartis sur toute la surface du vitrage et réunies à leur périphérie par un joint de collage minéral. Un tel vitrage isolant sous-vide est par exemple réalisé selon une technique telle que celle décrite dans la demande de brevet EP 645 516.

Selon l'invention, on fixe sur le vitrage isolant sous vide un film polycarbonate d'une épaisseur de 2 millimètres à l'aide d'une colle formant un ruban à la périphérie du vitrage d'une épaisseur de 1 millimètre. On forme ainsi un caisson d'air entre le vitrage et le film polycarbonate parfaitement étanche. La réalisation de ce complexe est faite de sorte que l'air emprisonné soit sec. Le film est fixé du côté du vitrage isolant sous vide, destiné à être orienté au sein de l'enceinte réfrigérée lorsque la porte est dans sa position fermée.

Préalablement à sa fixation, le film polycarbonate est revêtue d'une couche adsorbante anti-givre, celle-ci étant déposée de façon à être orientée vers l'intérieur de l'enceinte réfrigérée lorsque la porte est en position fermée. La couche ainsi déposée forme un réseau tridimensionnel poreux polymérique, à base de polyvinylpyrrolidone et de polyuréthanne.

Des mesures de la couche à l'état humide ont été effectuées par microscopie à transmission électronique; ces mesures permettent de contrôler l'épaisseur de la couche et la dimension des pores. L'épaisseur de la couche est égale à 14,5 microns et les pores présentent un diamètre moyen variant de 1 à 8 microns.

Des essais ont été réalisés sur différents types de portes. Ces portes sont installées sur des meubles de vente frigorifiques au sein desquels une température de -28°C est maintenue. Les meubles sont eux placés dans une atmosphère à une température de 25°C. Les essais consistent à effectuer des ouvertures de porte d'une durée de 3 minutes et d'une durée

10

20

25

de 12 secondes. La durée de 3 minutes simule le temps moyen nécessaire au chargement matinal de ce type de meuble. La durée de 12 secondes simule le temps moyen nécessaire au consommateur pour prendre un ou plusieurs produits.

Les résultats mesurés sont les temps nécessaires pour revenir à une visibilité satisfaisante au travers de la porte, c'est-à-dire les temps nécessaires pour éliminer la condensation et/ou le givre.

La première porte A testée comporte un vitrage isolant constitué de trois feuilles de verre.

La seconde porte B testée comporte un vitrage isolant sous-vide.

La troisième porte C est celle selon l'invention qui vient d'être décrite.

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-après :

	Ouverture 3 min	Ouverture 12 s
Α	8 min 20 s	l min 15 s
В	31 min 10 s	1 min 40 s
С	0 s	0 s

Il apparaît clairement au vu de ces résultats que la porte C, réalisée selon l'invention, permet d'éviter la formation de givre.

Un autre essai a été réalisé dans des conditions similaires. Seule la nature de la couche diffère dans ce second exemple. Ce second exemple a consisté à déposer une couche constituée uniquement d'un polymère hydrophile; Ce polymère hydrophile a été réalisé à base de polyvinylpyrrolidone, d'une masse moléculaire de 1 300 000 g/mol, diluée à 10% en masse dans de l'éthanol. La composition ainsi obtenue a ensuite été déposée par enduction (flow-coating) sur le verre.

Des essais tels que décrits précédemment consistant en des ouvertures de porte d'une durée de 12 secondes et 3 minutes ont été réalisés. Dans les deux cas, il n'est apparu aucune trace de givre sur la zone de visibilité de la porte.

- 9 -

La présence de la couche adsorbante, permet donc d'éviter la formation de givre lors d'une ouverture de la porte dans des conditions normales d'utilisation.

WO 00/71481 PCT/FR00/01424

## - 10 -

## Revendications

1°) Vitrage transparent comportant au moins une zone de visibilité caractérisé en ce que, la zone de visibilité est associée à une couche adsorbante anti-givre déposée sur au moins une surface de ladite zone.

2°) Vitrage selon la revendication 1 caractérisé en ce que la couche est déposée sur la surface du vitrage.

5

15

20

25

- 3°) Vitrage selon la revendication 1 caractérisé en ce que la couche est déposée sur un film plastique et en ce que le film plastique est fixé au vitrage.
- 4°) Vitrage selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que la couche est constituée d'au moins un polymère hydrophile.
  - 5°) Vitrage selon la revendication 4 caractérisé en ce que le polymère hydrophile est réticulé.
  - 6°) Vitrage selon l'une des revendications 4 ou 5 caractérisé en ce que le polymère hydrophile est un polymère ou copolymère de polyvinylpyrrolidone.
  - 7°) Vitrage selon l'une des revendications 4 à 6 caractérisé en ce que la couche comporte un matériau absorbant organique ou inorganique, de préférence poreux.
  - $8^{\circ}$ ) Vitrage selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la couche à l'état humide présente une porosité comprise entre 0,1 et  $1000~\rm cm^3/g$ .
  - 9°) Vitrage selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la couche à l'état humide présente des pores dont le diamètre est compris entre 0,05 et 50 microns, de préférence entre 0,1 et 20 microns et de préférence encore entre 1 et 15 microns.
  - 10°) Vitrage selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la couche adsorbante anti-givre présente une épaisseur inférieure à 100 microns.
- 30 11°) Vitrage selon l'une des revendications 1 à 10 caractérisé en ce que le vitrage est un vitrage isolant constitué d'au moins deux feuilles de verre.

- 12°) Vitrage selon la revendication 11 caractérisé en ce que le vitrage est un vitrage isolant sous-vide.
- 13°) Utilisation d'un vitrage selon l'une des revendications 1 à 12 dans une porte d'enceinte réfrigérée.
- 5 14°) Utilisation d'un vitrage selon la revendication 13 caractérisée en ce que la couche adsorbante anti-givre est déposée sur la surface de la zone de visibilité au contact de l'ambiance réfrigérée.

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inti :ional Application No PCT/FR 00/01424

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C03C17/32 C03C17/34 C09K3/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

#### B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C03C C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, EPO-Internal, WPI Data

ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Citation of document, with Indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 11, 30 September 1998 (1998-09-30) -& JP 10 167764 A (MATSUMOTO AKIO), 23 June 1998 (1998-06-23)	1,3-5, 11,13,14
abstract	12
EP 0 870 450 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 14 October 1998 (1998-10-14) cited in the application abstract	12
EP 0 908 500 A (CANON KK ; NAKATO LAB INC (JP) 14 April 1999 (1999-04-14) the whole document	1,2,4,5, 7,10,11
<b>-/-</b> -	
	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 11, 30 September 1998 (1998-09-30) -& JP 10 167764 A (MATSUMOTO AKIO), 23 June 1998 (1998-06-23) abstract  EP 0 870 450 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 14 October 1998 (1998-10-14) cited in the application abstract  EP 0 908 500 A (CANON KK; NAKATO LAB INC (JP) 14 April 1999 (1999-04-14) the whole document

· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
X Further documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.
*Special categories of cited documents:  'A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  E" earlier document but puolished on or after the international filing date  'L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention.  "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone.  "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.  "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
29 August 2000	08/09/2000
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  NL – 2280 HV Rijswijk  Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Van Bommel, L

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int Itonal Application No PCT/FR 00/01424

		PCT/FR O	0/ 01424
	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages		Relevant to claim No.
X	US 4 767 671 A (PARKER ROBERT S R ET AL) 30 August 1988 (1988-08-30) column 1, line 5 -column 3, line 18		1,2,4,5, 10,11
х	DATABASE WPI		1,2,4-7
·	Section Ch, Week 198505 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1985-030582 XP002146044 & SU 1 101 444 A (LENGD RAIL TRANSP),		
	7 July 1984 (1984-07-07) abstract	· ·	
x	DATABASE WPI Section Ch, Week 199022 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 1990-168384		1,2,4-6, 11
	XP002146045 & JP 02 110119 A (MITSUI TOATSU CHEM INC), 23 April 1990 (1990-04-23) abstract		
x	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 417 (C-636), 14 September 1989 (1989-09-14) & JP 01 156390 A (OJI KAKO KK), 19 June 1989 (1989-06-19) abstract		1,2,4-6
K	DATABASE WPI Section Ch, Week 197740 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1977-71183Y XP002146046 & JP 52 063186 A (SHIN NITTO KAGAKU), 25 May 1977 (1977-05-25) abstract		1,2,4-6
(	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 106 (C-223), 18 May 1984 (1984-05-18) & JP 59 021541 A (KATSUO SHIKAMATA), 3 February 1984 (1984-02-03) abstract		1,2,4,5
			· ·

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inte ional Application No PCT/FR 00/01424

	atent document d in search report	•	Publication date		Patent family member(s)		Publication date
JP	10167764	Α	23-06-1998	NONE		<del></del>	
EP	0870450	Α	14-10-1998		276203	9 A	16-10-1998
				FR	276561	4 A	08-01-1999
				FR	276691	0 A	05-02-1999
	•			CA	223428	1 A	11-10-1998
				CA	223430	0 A	11-10-1998
				EP	087089	3 A	14-10-1998
				JP	1033130	5 A	15-12-1998
				JP	1030666		17-11-1998
				PL	32573		12-10-1998
			*	PL	32574		12-10-1998
				ÜŠ	605296		25-04-2000
	•		•	CA	223429		07-01-1999
				EP	089069		13-01-1999
				JP	1102232		26-01-1999
				PL.	32574		18-01-1999
				EP	089493		03-02-1999
				JP	1113047		18-05-1999
				NO	983314		01-02-1999
				US 	605182	J A 	18-04-2000 
EP	0908500	A	14-04-1999	JP	1111688	4 A	27-04-1999
US	4767671	Α	30-08-1988	AT	75709		15-05-1992
				AU	600620		16-08-1990
			•	AU	3885389		09-11-1989
				AU	588910		28-09-1989
				AU	6228086		10-03-1987
				DE	368521	l A	11-06-1992
				EP	0233268		26-08-1987
	·			WO	870111	l A	26-02-1987
	•			JP	2557360	) B	27-11-1996
				JP	63500590	) T	03-03-1988
				US	4844983	3 A	04-07-1989
SU	1101444	Α	07-07-1984	NONE			
JP	2110119	Α	23-04-1990	NONE			·
JP	01156390	A	19-06-1989	JP	254743	В	23-10-1996
JP	52063186	Α	25-05-1977	NONE			
1D	59021541	Α	03-02-1984	NONE			

### RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 00/01424

#### A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

IPC 7

C03C17/32

C03C17/34

C09K3/18

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

#### B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

IPC 7 CO3C CO9K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

#### PAJ, EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUM	ENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS	·
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN  Vol. 1998, no. 11,  30 septembre 1998 (30-09-1998)  -& JP 10 167764 A (MATSUMOTO AKIO),  23 ivin 1008 (22 06 1008)	1, 3-5, 11,13,14
Ý	23 juin 1998 (23-06-1998)	12
Y	EP 0870 450 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 14 octobre 1998 (14-10-1998) cité dans l'application abrégé	12
х	EP 0 908 500 A (CANON KK ;NAKATO LAB INC (JP) 14 avril 1999 (14-04-1999) document en entier	1,2,4,5, 7,10,11

	Yoir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
	° Catégories spéciales de documents cités:	T° document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la
ı	"A" document définissant l'état général de la technique, non	date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la

- considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à
- une exposition ou tous autres moyens

  "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée
- T document utiférieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'Inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du mêtier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

29 août 2000

08/09/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Fonctionnaire autorisé

E.P.O.

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demar iternationale No PCT/FR 00/01424

<b></b>			0/01424
	OCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indicationdes passa	ages pertinents	no. des revendications visées
х	US 4 767 671 A (PARKER ROBERTS S R ET AL) 30 aout 1988 (30-08-1988)		1,2,4,5, 10,11
	colonne 1, ligne 5 -colonne 3, ligne 18		
<b>X</b>	DATABASE WPI Section Ch, week 198505 Derwent Publications Ltd., London, GB;		1,2,4-7
	Class A97, AN 1985-030582 XP002146044		
	&SU 1 101 444 A (LENGD RAIL TRANSP), 7 juillet 1984 (07-07-1984) abrégé		
x	DATABASE WPI		1,2,4-6,
	Section Ch, Week 199022 Derwent Publications Ltd., London GB; Class A18, AN 1990-168384		11
	XP002146045 & JP 02 110119 A (MITSUI TOATSU CHEM INC), 23 avril 1990 (23-04-1990)		
1	abrégé		
x	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Vol. 013, no. 417 (C-636),		1,2,4-6
	14 septembre 1989 (14-09-1989) & JP 01 156390 A (OJI KAKO KK), 19 juin 1989 (19-06-1989)		·
ł	abrégé		
x	DATABASE WPI Section Ch, Week 197740 Derwent Publications Ltd., London GB; Class A 14, AN 1977-71183Y		1,2,4-6
	XP002146046 & JP 52 063186 A (SHIN NITTO KAGAKU), 25 mai 1977 (25-05-1977) abrégé		
,	·		
	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Vol. 008, no. 106 (C-223), 18 mai 1984 (18-05-1984) & JP 59 021541 A (KATSUO SHIKAMATA),		1,2,4,5
·	3 février 1984 (03-02-1984) abrégé		
	•••••		
1			i

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux inembres de familles de brevets

PCT/FR 00/01424

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de Membre(s) de publication famille de breve					
JP	10167764	A	23-06-1998	AUCU	N.		, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,
EP	0870450	Α	14-10-1998	FR	2762039		10 10 100
	0070100	**	14 10 1990	FR	2765614		16-10-1998
				FR	276691		08-01-1999
				CA			05-02-1999
					2234283		11-10-1998
				CA	2234300		11-10-1998
				EP	0870893		14-10-1998
				JP	10331309		15-12-1998
	•			JP	10306660		17-11-1998
				PL	325732		12-10-1998
				PL	325746		12-10-1998
				US	6052965		25-04-2000
			•	CA	2234297		07-01-1999
				EP	0890699		13-01-1999
				JP	11022327		26-01-1999
				PL	325745		18-01-1999
				EP	0894935		03-02-1999
			•	JP	11130479		18-05-1999
				NO	983314		01-02-1999
				US	6051820	A 	18-04-2000
EP	0908500	A	14-04-1999	JP	11116884	A	27-04-1999
US	4767671	Α	30-08-1988	AT	75709	T	15-05-1992
				AU	600620	В	16-08-1990
				AU	3885389	Α	09-11-1989
				AU	588910		28-09-1989
				AU	6228086	Α	10-03-1987
			•	DE	3685211	Α	11-06-1992
				EP	0233268		26-08-1987
				MO	8701111		26-02-1987
				JP	2557360	В	27-11-1996
				JP	63500590	T	03-03-1988
				US	4844983	A	04-07-1989
SU	1101444	Α	07-07-1984	AUCUN	1		
JP	2110119	Α	23-04-1990	AUCUN	i		
JP	01156390	A	19-06-1989	JP	2547431	В	23-10-1996
JP !	52063186	A	25-05-1977	AUCUN			
JP !	59021541	Α	03-02-1984	AUCUN			